

B574 A2

P03NM-0470S
DIAMONDLIKE CARBON HARD MULTILAYER FORMED BODY

Patent number: JP2000119843
Publication date: 2000-04-25
Inventor: IWAMURA EIJI; TAKEDA MIKAKO; MIYAMOTO
TAKASHI; AKARI KOUICHIROU
Applicant: KOBE STEEL LTD
Classification:
- **international:** C23C14/06; B23B27/14
- **european:**
Application number: JP19980289718 19981012
Priority number(s):

Abstract of JP2000119843

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a surface layer combining high hardness and excellent adhesion by using a hard multilayer film having specified adhesion and hardness as the outermost surface layer and specifying the roughness of the outermost surface.

SOLUTION: A diamondlike carbon hard multilayer formed body in which diamondlike carbon film exhibiting adhesion of ≥ 50 N in a scratch test and also having hardness of ≥ 40 GPa is used as the outermost surface layer, and the roughness of the outermost surface is controlled to ≤ 50 nm by the center line average roughness Ra is produced. Moreover, as to the preferable form of this hard multilayer film formed body, the diamondlike carbon film is used as the outermost surface layer, furthermore, it is composed of an intermediate layer and a base material, and this intermediate layer has a double layer structure composed of a 1st layer composed of a metallic layer of one or more kinds selected from the groups of W, Ta, Mo and Nb and a 2nd layer on the side of the outermost surface layer composed of an amorphous layer contg. one or more kinds of metallic elements selected from the groups of W, Ta, Mo and Nb and carbon.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-119843

(P2000-119843A)

(43) 公開日 平成12年4月25日 (2000. 4. 25)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C 2 3 C 14/06

C 2 3 C 14/06

F 3 C 0 4 6

B 2 3 B 27/14

B 2 3 B 27/14

N 4 K 0 2 9

A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平10-289718

(22) 出願日

平成10年10月12日 (1998. 10. 12)

(71) 出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号

(72) 発明者 岩村 栄治

神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会

社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72) 発明者 武田 実佳子

神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会

社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(74) 代理人 100067828

弁理士 小谷 悦司 (外1名)

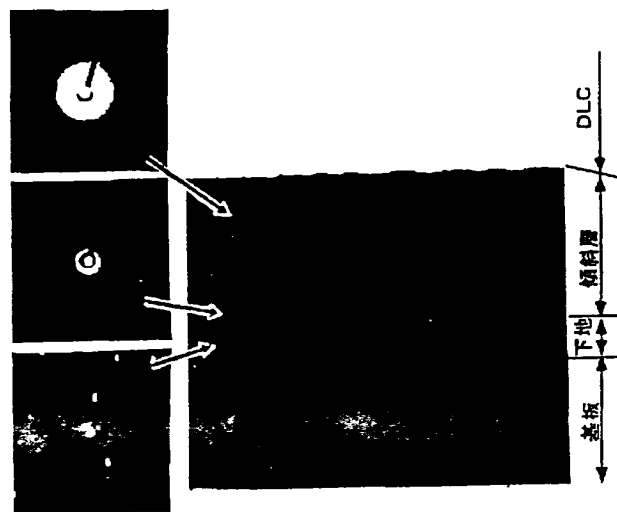
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ダイヤモンドライクカーボン硬質多層膜成形体

(57) 【要約】

【課題】 表面平滑性に優れた膜が形成できるスパッタリング法によって、高硬度と優れた密着性を併せ持ったダイヤモンドライクカーボン膜を表面層とする硬質多層膜形成体を提供する。

【解決手段】 スクラッチ試験において50N以上の密着性を示すと共に、硬度が40GPa以上であるダイヤモンドライクカーボン膜を最表面層とし、且つ最表面の粗さが中心線平均粗さRaで50nm以下である。



(W系中間層: 密着度100N以上)

50nm

【特許請求の範囲】

【請求項1】 スクラッチ試験において50N以上の密着性を示すと共に、硬度が40GPa以上であるダイヤモンドドライカーボン膜を最表面層とし、且つ最表面の粗さが中心線平均粗さRaで50nm以下であることを特徴とするダイヤモンドドライカーボン硬質多層膜形成体。

【請求項2】 ダイヤモンドドライカーボン膜を最表面層とし、更に中間層および基材からなり、前記中間層は、W、Ta、MoおよびNbよりなる群から選択される1種以上の金属層からなる基材側の第1層と、W、Ta、MoおよびNbよりなる群から選択される1種以上の金属元素と炭素を含む非晶質層からなる最表面層側の第2層からなる2層構造である請求項1に記載のダイヤモンドドライカーボン硬質多層膜形成体。

【請求項3】 前記ダイヤモンドドライカーボン膜はアンバランスド マグネトロン スパッタリング法によって形成されたものである請求項1または2に記載のダイヤモンドドライカーボン硬質多層膜形成体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、精密金型、耐摩耗性機械部品、磁気 光学部品およびプリンタヘッド等の摺動部材等において、特に耐摩耗性および表面平滑性が求められる部材の表面保護膜に適し、しかも金属や絶縁性基材に対して優れた密着性を示すダイヤモンドドライカーボン膜を表面層とする硬質多層膜形成体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 硬質カーボンは、一般にはダイヤモンドドライカーボン（以下、「DLC」と略称することがある）と呼ばれている硬質の物質である。硬質カーボンはその他にも、硬質非晶質炭素、無定型炭素、硬質無定型炭素、i-カーボン、ダイヤモンド状炭素等、様々な呼称が与えられているが、これらの用語には明確に区別されている訳ではない。

【0003】 この様に様々な用語が用いられるDLCの本質は、構造的にはダイヤモンドとグラファイトが混ざり合った両者の中間の構造を有するものであり、ダイヤモンドと同様に、硬度、耐摩耗性、固体潤滑性、熱伝導性、化学的安定性に優れていることから、例えば摺動部材、金型、切削工具類、耐摩耗性機械部品、研磨材、磁気 光学部品等の各種部品の保護膜として利用されつつある。

【0004】 こうしたDLC膜を形成する方法としては、スパッタリング法やイオンプレーティング法等の物理的蒸着法（PVD法）、および化学的蒸着法（CVD法）等が採用されているが、通常DLC膜は膜形成時に極めて大きな内部応力が発生し、また高い硬度とヤング率を持つ反面、変形能力極めて小さいことから、基材と

の密着性が弱く、剥離し易いという欠点をもっている。

【0005】 基材との密着性を改善する技術として、これまでも様々提案されているが、こうした技術を大別すると、（1）膜応力を制御する方法、（2）基材と炭素膜との間に中間相を設ける方法、の2つが挙げられる。まず上記（1）としては、例えば特開平5-202477号、同1-294867号および同5-117856号等に開示されている様に、形成する炭素膜の成膜条件を制御することによって、表面付近に対して基材との界面付近の膜硬度を小さくする方法が代表的な方法として挙げられる。

【0006】 一方、上記（2）の方法としては、（a）TiN層（特開平1-79371号）、（b）SiC層（特開昭63-286576号）、（c）Ti、Zr、Hf、Ta、Fe、Ni等の1種以上の金属を含む炭化物層（特開昭63-213872号）、（d）Co、Cr、Ni等の1種以上を含む合金層（特開昭63-262467号）、（e）Si、Ti、Al、W等の金属元素を含み、基材とDLC膜が基材からDLC膜側にかけて上記金属元素量が減少する傾斜組織を有する層（特開昭63-286334号）、（f）シリコンと炭素の非晶質混合物からなる層（特開平7-268607号）、（g）周期律表4a、5a、6a族金属の炭化物、窒化物およびその相互固溶体からなる硬質層と、鉄族元素からなる結合層からなる合金層（特開平7-62541号）、（h）シリコン、酸化シリコン、ゲルマニウム、周期律表4a、5a、6a族金属の炭化物、窒化物、炭窒化物、窒炭酸化物からなる層（特開平4-337085号）等、DLC膜を支持し基材との密着性を維持する為の各種中間層が提案されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これまで提案されている技術では、以下に示す問題があり、改善されることが望まれているのが実状である。まず上記

（1）の方法では、基本的に基材と炭素膜との異種界面における密着性の不安定性は解決されていない。また上記（2）の方法においては、基本的には基材とDLC膜を、組成および機械的特性において両者の中間的な特性を持つ層をもって糊付け層として結合するという観点から、その中間層として硬質の脆性材料を含むものを採用するものであるが、前記CVD法やPVD法によって作製したDLC膜における巨大な内部応力によって、特に数μmにおよぶ厚膜を形成した場合や、ダイヤモンド成分の多い硬度40GPaを超える様な硬い膜を形成した場合には、密着性不良の問題は顕著である。

【0008】 またDLC膜の形成には、TiN、CrNおよびTiCという耐摩耗性膜の形成に一般的に採用されているアーキイオンプレーティング法（AIP法）を使用することもできるが、この方法で形成されたDLC膜には、数〜数十μmに達するサイズのマクロパーティ

3

クルが発生し、表面平滑性が要求される磁気、光学部品や摺動部品の保護膜としては適切でないという問題がある。

【0009】本発明は上記の様な事情に着目してなされたものであって、その目的は、表面平滑性に優れた膜が形成できるスパッタリング法によって、高硬度と優れた密着性を併せ持ったダイヤモンドライクカーボン膜を表面層とする硬質多層膜形成体を提供しようとするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決することのできた本発明に係るダイヤモンドライクカーボン硬質多層膜形成体は、スクラッチ試験において50N以上の密着性を示すと共に、硬度が40GPa以上であるダイヤモンドライクカーボン膜を最表面層とし、且つ最表面の粗さが中心線平均粗さRaで50nm以下である点に要旨を有するものである。尚好ましい表面粗さはRaで30nm以下であり、より好ましくは10nm以下であり、特に好ましいのは5nm以下である。

【0011】上記ダイヤモンドライクカーボン硬質多層膜形成体の好ましい形態としては、ダイヤモンドライクカーボン膜を最表面層とし、更に中間層および基材となり、前記中間層は、W、Ta、MoおよびNbよりなる群から選択される1種以上の金属層からなる基材側の第1層と、W、Ta、MoおよびNbよりなる群から選択される1種以上の金属元素と炭素を含む非晶質層からなる最表面層側の第2層からなる2層構造である構成が挙げられる。

【0012】また本発明のダイヤモンドライクカーボン硬質多層膜形成体においては、前記ダイヤモンドライクカーボン膜および最表面側の第2中間層は、アンバランスド マグネトロン スパッタリング法（以下、「UBMスパッタリング法」と略称することがある）によって形成されたものであることが好ましい。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明者らは、従来技術に示された様な、基材とDLC膜との間に密着の為の中間層を持つ構造において、剥離に与える要因について様々な角度から検討した。そしてまず、DLC膜を40GPa以上の高硬度とした場合には、金属炭化物等の硬質層においては剥離が発生し易く、特に金属元素と炭素の傾斜構造においてはそれが顕著に生じることを見出した。そして、こうした現象が生じる原因について更に詳細に検討したところ、その原因は硬質層自体の脆さに密接に関連しており、見掛け上密着性が向上する場合には、それはDLC膜自体の硬さや耐摩耗性、優れた摺動特性によるものであることを突き止めた。そして、こうした着想に基づき、上記課題を解決する為に具体的手段について更に検討したところ、上記構成を採用すれば上記目的が見事に達成されることを見出し、本発明を完成した。

4

【0014】本発明のDLC硬質多層膜形成体における、基材とDLC膜の密着性はその間の中間層によって保証されることになる。そして、この中間層において、表面層側の層を構成するW、Ta、Mo、Nb等の金属膜は、WC-Co等の超硬合金製基材のみならず、SiO₂やAl₂O₃等の絶縁体に対しても良好な密着性を発揮するものとなる。そして、これらの元素の1種以上を含む金属層を基材側の層（前記第1層）とすることによって、基材と中間層と密着性を確保することができる。

10

【0015】そして、中間層における表面層側の層（前記第2層）として、脆弱な炭化物層を形成させずに、W、Ta、Mo、Nbの1種以上の金属元素と炭素との非晶質層とする。ここで、非晶質層とは、透過型電子顕微鏡で結晶相を確認できないものを言う。

【0016】本発明のW中間層を用いた場合のダイヤモンドライクカーボン硬質多層膜形成体の断面構造を、図1（図面代用電子顕微鏡写真）に示す。また比較例として、中間層に結晶相を含むTi中間層を用いた多層膜形成体の断面構造を、図2（図面代用電子顕微鏡写真）に示す。

20

【0017】これら図1、2から明らかな様に、Wと炭素との非晶質からなる中間第2層（図1）では、電子線回折によってハローパターンが得られ、Tiの例に見られる様な結晶相による回折パターンは認められないことが分かる。

【0018】上記の様に、中間第2相として微細な析出物層を内部に含まないことによって、中間層自体に脆弱な部分がなくなり、内部での剥離や破壊を防ぐことができる。また第1層の金属層に関しても、格子のミスマッチ等に伴う応力の発生が緩和され、同種の金属元素を用いることによって、密着性が確保できる。更に表面層を形成するDLC膜においても非晶質膜であるので、上記の様な金属と炭化物の混合層からなる非晶質層との密着性も良くなる。

30

【0019】上記第2層においては、前記第1層側（基材側）からDLC膜側（表面層側）に亘って、炭素濃度を0%から100%になる様に傾斜させることが好ましい。こうした膜構成を採用することによって、多層膜の機械的特性を基材側からDLC側に連続的に変化させることができ、これによってサーマルショック等による局所的な応力集中による剥離を防止することができる。但し、炭素濃度が一定であっても、非晶質であれば本発明の目的が達成される。尚中間層に含まれる元素としては、W、Ta、Mo、Nb等が非晶質層の第2層を形成できるので好ましい。その他、周期律表4a、5a、6a族に含まれる元素であれば、高い密着性が得られる可能性があるが、基本的には炭化物を形成し易く、密着度の信頼性の点で上記金属元素に劣るものとなる。

40

50 【0020】上記の様な中間層を基材とDLC膜の間に

介在させることは、DLC膜の密着性を確保する上で非常に有効であり、特に一般的に知られた金属炭化物や窒化物系の中間層をDLC構造では密着性の確保が困難な、高い内部応力を有する40GPa以上の高硬度DLC膜の剥離を防止することができ、スクラッチ試験における密着強度を50N以上とすることができる。

【0021】本発明において、上記中間層やDLC膜は、前記UBMスパッタリング法によって形成されるものであることが好ましい。このUBMスパッタリング法の原理を、図面を用いて説明する。まず通常のスパッタリング法におけるカソード構造は、図3に示す様に、例えばフェライト磁石（またはSm系希土類磁石若しくはNd希土類磁石）を、丸形ターゲット中心部と周辺部で同じ磁気特性を有する磁石が配置されて、ターゲット材近傍に磁力線の閉ループが形成されると共に、基板にバイアス電圧を印加することによって、ターゲット材を構成する物質が基板上に形成されるものである。これに対して、UBMスパッタリング法におけるカソード構造では、図4に示す様に、丸形ターゲット中心部と周辺部で異なる磁気特性を有する磁石が配置され、プラズマを形成しつつより強力な磁石により発生する磁力線の一部が基板近傍まで達する様にしたものである。

【0022】こうしたことから、UBMスパッタリング法では、この磁力線に沿ってスパッタリング時に発生したプラズマ（例えば、Arプラズマ）が基板付近まで拡散する効果が得られる。この様なUBMスパッタリング法によれば、前記の様に基板付近まで達する磁力線に沿ってArイオンおよび電子が、通常にスパッタリングに比べてより多く基板に到達するイオンアシスト効果によって、40GPa以上の硬度を有する表面が平滑なDLC膜を形成することが可能となる。またこうしたUBMスパッタリング法によれば、中間層においては、炭化物形成能の高いWやTaについても炭化物を形成することなく、均一な非晶質層を形成することができる。

【0023】次に実施例を挙げて本発明の構成および作用効果をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前後記の趣旨に適合し得る範囲で変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に含まれるものである。

【0024】

【実施例】下記表1に示す膜構造の各種硬質多層膜形成体を、下記の手順で作製した。まず1cm角、厚さ約5mmのWC-Co系超硬合金基板を用い、これを成膜前処理として、アセトンにて脱脂、20分間超音波洗浄した後乾燥した。こうした処理を施した基板を、スパッタチャンバー内にセットして、 3×10^{-6} Torrまで真空引きした。その後、高周波スパッタリングによる基板表面エッチングをrfパワー200Wにて5分間行なった。

【0025】実施例1～10および比較例1～3のものについては、上記処理を施した基板に対して、第1中間層に相当する金属層を厚さ50nmで形成し、その上に回転成膜法によって第2中間層である金属-炭素混合非晶質層を厚さ200nmで形成し、更にその上に最表面層であるDLC膜を厚さ800nmで形成した。

【0026】このとき、中間層およびDLC膜の形成は、HSM-752スパッタシステム（商品名：島津製作所製）によるdcマグネトロンスパッタリングにより行なった。また共通する成膜条件として、ターゲット/基板間距離は55mm、基板温度は室温、金属ターゲットに対しては通常のカソード構造（以下、「CMカソード構造」と略記する）を用い、カーボンターゲットにはUBMカソード構造を用いて成膜した。

【0027】成膜パワー（電力）は、第1中間層が500W、第2層では金属ターゲットについてはパワーを500W→0Wに滑らかに減少させ、カーボンターゲットにおいてはパワーを0W→1KWに滑らかに増加させて、組成が連続的に変化する傾斜層を設けた。その他の条件（基板バイアス、スパッタガス種、スパッタガス圧）については、下記表1に併記する。

【0028】尚下記表1において、比較例4はカーボンターゲットにもCMカソード構造を用いた例であり、比較例5は第2中間層を成膜しなかった例である。また比較例6および7は、アークイオンプレーティング法（AIP法）によってDLC膜を形成したものであり、このうち比較例6のものについてはCMカソードを用いて予めスパッタ成膜したW中間層を設けたものであり、比較例7については中間層を設けなかったものである。

【0029】得られた各種硬質多層膜形成体について、下記の方法によって膜硬度、密着強度および表面粗さ（中心線平均粗さ：Ra）を測定した。これらの結果について、下記表1に一括して示す。

【0030】＜膜硬度＞膜硬度については、ナノインデント-ENT-1100（商品名：エリオニクス社製）にて測定した。この測定に際して、試料は測定ホルダーに瞬間接着剤にて固定し、加熱ステージに装着した後、26℃で12時間以上保持して装置と試料の温度差がなくなったところで、荷重200mgで硬度を測定した。

【0031】＜密着強度＞密着強度の測定には、LEVETESTスクラッチ試験機を用いた。このとき試料は、移動ステージに固定し、半径200μmのダイヤモンド圧子を用いて試料表面に負荷速度100N/minで負荷をかけながら、ステージを10mm/minで移動させ、膜が剥離した位置を顕微鏡とアコースティックエミッションセンサーにて検出し、その剥離位置と荷重負荷をスタートさせた位置の距離から密着強度を測定した。

【0032】＜表面粗さ＞表面粗さは、原子間力顕微鏡TMX-2000（商品名：TOPOMETRIX社

製)を用いて測定した。このとき走査範囲は、各試料とも50 μ m角として、この領域での表面粗さを中心線平均粗さRaで評価した。

[0033]

[表1]

	中間層構造	成膜方法	基板バイアス(V)	スパッタリングガスの種類	ガス圧(mTorr)	硬度(GPa)	密着強度(N)	表面粗さRa(nm)
実施例1	W(50nm)/W-C(200nm)	UBM	200	Ar+5%CH ₄	3	66	130	3.6
実施例2	W(50nm)/W-C(200nm)	UBM	100	Ar+5%CH ₄	3	59	120	2.7
実施例3	W(50nm)/W-C(200nm)	UBM	50	Ar+5%CH ₄	3	41	80	1.7
実施例4	W(50nm)/W-C(200nm)	UBM	200	Ar	3	84	100	2.0
実施例5	W(50nm)/W-C(200nm)	UBM	100	Ar	3	54	72	2.2
実施例6	W(50nm)/W-C(200nm)	UBM	200	Ar+5%CH ₄	10	43	100	4.7
実施例7	W(50nm)/W-C(200nm)	UBM	200	Ar+5%CH ₄	1	63	64	1.8
実施例8	Ta(50nm)/W-C(200nm)	UBM	200	Ar+5%CH ₄	3	71	90	3.0
実施例9	Mo(50nm)/W-C(200nm)	UBM	200	Ar+5%CH ₄	3	62	110	2.3
実施例10	Nb(50nm)/W-C(200nm)	UBM	200	Ar+5%CH ₄	3	65	68	2.0
比較例1	Ti(50nm)/Ti-C(200nm)	UBM	200	Ar+5%CH ₄	3	97	30	2.1
比較例2	Ti(50nm)/Ti-C(200nm)	UBM	100	Ar+5%CH ₄	3	62	46	3.6
比較例3	Ti(50nm)/Ti-C(200nm)	UBM	50	Ar+5%CH ₄	3	42	40	3.2
比較例4	W(50nm)/W-C(200nm)	CM	200	Ar	3	65	40	4.3
比較例5	W(50nm)	UBM	200	Ar	3	—	剥離	—
比較例6	W(50nm)	AIP	500	CH ₄	5	50	100	61.8
比較例7	なし	AIP	500	CH ₄	5	40	70	52.0

【0034】この結果から明らかな様に、本発明の実施例では、膜硬度：40GPa以上、密着強度：50N以上、表面粗さ：Raで50nm以下のダイヤモンドライクカーボン膜を表面層とする硬質多層膜形成体が得られていることが分かる。これに対して、中間層を形成しないTiを用いた場合や、スパッタ時にUBMカソードではなくCMカソードを用いた場合には、硬度と表面粗さは確保されるものの密着強度が不足し、中間層を形成していない場合にはDLC膜が剥離してしまっていることが分かる。またAIP法による成膜では、硬度、密着強度が優れていても表面粗さが非常に悪く、摺動性が要求されるアプリケーションには適さないDLC膜が形成されている。

[0035]

【発明の効果】本発明は以上の様に構成されており、表面平滑性に優れた膜が形成できるスパッタリング法によ

って、高硬度と優れた密着性を併せ持ったダイヤモンドライクカーボン膜を表面層とする硬質多層膜形成体が実現できた。またこの硬質多層膜形成体は、耐摩耗性および表面平滑性が要求される精密金型、耐摩耗性機械部品、磁気光学部品およびプリンターヘッド等の摺動部品の素材として極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

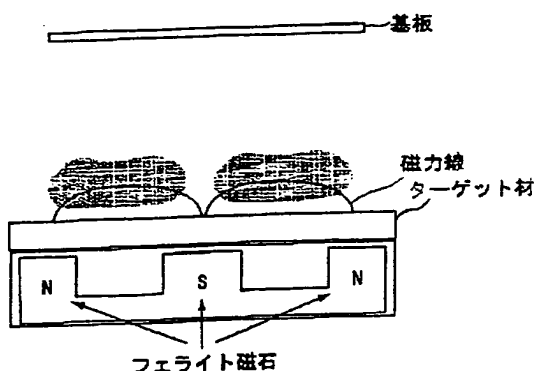
【図1】W中間層を用いた場合のダイヤモンドライクカーボン硬質多層膜形成体の断面構造を示す図面代用電子顕微鏡写真である。

【図2】結晶相を含むTi中間層を用いた多層膜形成体の断面構造を示す図面代用電子顕微鏡写真である。

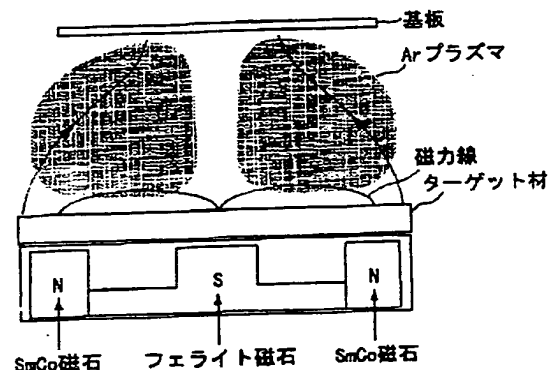
【図3】通常のスパッタリング法におけるカソード構造を示す概略説明図である。

【図4】UBMスパッタリング法におけるカソード構造を示す概略説明図である。

【図3】



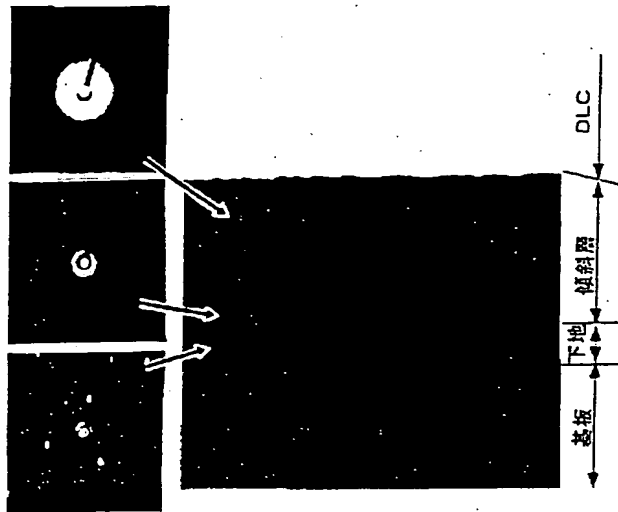
【図4】



(6)

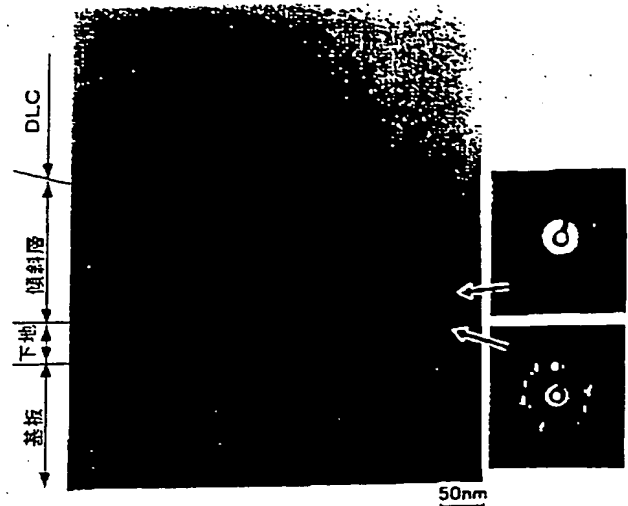
特開2000-119843

【図1】



(W系中間層:密着度100N以上)

【図2】



(Ti系中間層の断面構造:密着度~40N)

フロントページの続き

(72)発明者 宮本 隆志
神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会
社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
(72)発明者 赤理 孝一郎
兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目3番1号
株式会社神戸製鋼所高砂製作所内

Fターム(参考) 3C046 FF02 FF17 FF20 FF38 FF44
FF45 FF48
4K029 BA02 BA11 BA16 BA34 BA55
BA57 BB02 BB10 BDO3 BDO4
BDO5 CA05 CA06 DC39

THIS PAGE BLANK

THIS PAGE BLANK (USPTO)